

⑬ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

⑪ N° de publication : 2 776 211
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

⑫ N° d'enregistrement national : 98 03375

⑭ Int Cl⁶ : B 05 D 5/12, B 05 D 3/10, C 23 C 28/00, C 25 D 5/56,
H 01 B 1/12, 13/30

⑮

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑯ Date de dépôt : 19.03.98.

⑰ Priorité :

⑱ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 24.09.99 Bulletin 99/38.

⑲ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑳ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑴ Demandeur(s) : SOCIÉTÉ DE CONSEIL ET DE
PROSPECTIVE SCIENTIFIQUE SCPS Société ano-
nyme — FR.

⑵ Inventeur(s) : PAULTES JEAN MARIE, COSTA MAX,
DONIAT DENIS, DONIAT JACQUES, LACOSTE FRAN-
COIS et ROUGET ROBERT.

⑶ Titulaire(s) :

⑷ Mandataire(s) :

⑸ STRUCTURES POREUSES COMPLEXES ÉPAISSES RENDUES ÉLECTRIQUEMENT CONDUCTRICES, ET
PROCÉDE D'ACTIVATION CONDUCTRICE CORRESPONDANT.

⑹ L'invention concerne des structures poreuses complexes d'épaisseurs variées et le procédé utilisé pour les rendre électriquement conductrices par dépôt de polymère conducteur.

L'activation conductrice est obtenue par dépôt d'un polymère conducteur, mis en place sur l'ensemble de la surface développée de la structure à travers l'ensemble de son épaisseur, par étapes de pré-traitement oxydant de la structure, dépôt d'un monomère, et oxydation-dopage de polymérisation du monomère. Les structures sont de types mousse réticulée, feutre ou tissé et sont traitées en masse par traversée des solutions de traitement au sein de blocs, ou rouleaux non dévidés.

Les structures selon l'invention, qui peuvent être métallisées ou non, sont particulièrement destinées aux utilisations à titre d'électrodes pour électrolyse d'effluents liquides, de détecteur et piège de molécules organiques ou biologiques, de supports d'électrodes pour générateurs électrochimiques, de supports de catalyse, de media filtrants, d'isolants phoniques, de structures de protection électromagnétique, nucléaire, et antistatiques, d'échangeurs thermiques, ou autres.

FR 2 776 211 - A1



Structures poreuses complexes épaisses rendues électriquement conductrices, et procédé d'activation conductrice correspondant.

5 L'invention concerne, dans sa forme générale, le domaine de la fabrication de structures poreuses complexes électriquement conductrices, éventuellement métallisées ou métalliques.

10 L'invention est plus particulièrement relative au domaine de la fabrication de structures complexes à haute porosité, éventuellement métallisées ou métalliques pour application à titre d'électrodes pour électrolyse d'effluents liquides, de détecteur et piège de molécules organiques ou biologiques, de supports d'électrodes pour générateurs électrochimiques, de supports de catalyse, de media filtrants, d'isolants phoniques, de structures de protection électromagnétique et nucléaire, et antistatiques, d'échangeurs thermiques, ou autres.

15 Les structures métalliques ou métallisées selon l'invention sont de types mousse, feutre ou tissé à haut niveau de porosité ouverte, offrant l'aspect d'un réseau dense de fibres ou mailles à ossature tridimensionnelle, définissant une pluralité d'espaces ouverts en communication les uns avec les autres et avec l'extérieur des structures.

20 Les mousses sont des structures alvéolaires réticulées de grande porosité (supérieure à 80%, et pouvant atteindre environ 98%) et à porosité ouverte par désoperculation, dans lesquelles les mailles du réseau communiquent entre elles en totalité, ou pour le moins dans des proportions importantes.

25 Les feutres sont des enchevêtrement aléatoires de fibres non tissées (cependant pour l'essentiel d'entre elles positionnées sensiblement dans le plan de la « nappe » constituée), définissant entre elles des espaces inter-fibres de formes et dimensions variables, communiquant entre eux. Leurs fibres peuvent être ou non collées par un agent liant.

30 Les tissés sont des structures constituées par assemblage de fils ou fibres textiles entrelacés, soit tissés soit maillés. Ils peuvent se présenter sous la forme de structures épaisses et complexes, notamment lorsqu'ils sont constitués de deux faces tissées externes reliées par tricotage de fils qui les maintiennent espacées et interconnectées à la fois, comme permettent par exemple de le réaliser les métiers à tisser de type Raschel.

35 Ces diverses structures poreuses complexes, que l'on peut destiner selon l'invention à être métallisées dans toute leur épaisseur, sur l'ensemble de leur surface développée, sans colmatage de leur porosité, peuvent être approvisionnées en divers matériaux de base.

Pour les mousses, il s'agit de matières organiques, minérales ou synthétiques, et en particulier de polymères tels que du polyamide, du polyuréthane (polyester ou polyéther), ou du polypropylène.

40 Pour les feutres et tissés, il s'agit également de matières organiques, minérales ou synthétiques, telles que les polymères précédemment cités, des fibres de verre, de

roche ou de carbone, ou des fibres naturelles telles que coton, laine ou similaire.

Diverses procédures conduisant à la métallisation de telles structures ont déjà été proposées, parmi lesquelles :

- 5
 - dépôt chimique de métal, suivi d'un ou plusieurs dépôts électrochimiques,
 - dépôt de particules de carbone ou graphite, notamment sous forme de laque ou peinture conductrice, suivi d'un ou plusieurs dépôts électrochimiques,
 - dépôt métallique sous vide, notamment par pulvérisation cathodique, diffusion gazeuse ou dépôt ionique, suivi d'un ou plusieurs dépôts électrochimiques.
- 10
 - dépôt par décomposition thermique d'un composé métallique en phase vapeur,
 - dépôt chimique de polymère conducteur, suivi d'un ou plusieurs dépôts électrochimiques de métal.

15 Dans tous les cas où l'on entend procéder à un ou plusieurs dépôts électrochimiques, il convient préalablement de sensibiliser, c'est à dire rendre électriquement conductrice, la surface que l'on veut métalliser par voie galvanique. C'est la fonction de l'étape de « l'activation conductrice » qui apparaît dans la plupart des procédés cités (dépôt chimique de métal ou de polymères, dépôt de particules de carbone, dépôt sous vide).

20 Selon les procédures également décrites ci-dessus en vue de la réalisation d'un ou plusieurs dépôts électrolytiques, les procédés d'activation - et cela constitue une de leurs limitations majeures - ne permettent de rendre conductrices les structures poreuses complexes que l'on souhaite ensuite métalliser, que sous la forme de feuilles (ou bandes) d'épaisseurs réduites, qui doivent être transportées et défilier à
25 travers une ou plusieurs cuves de traitement (bains chimiques, bains de laque de carbone, enceintes de dépôt sous vide).

Les dépôts chimiques de métal et de polymères conducteurs, et le dépôt de particules de carbone ou graphite, sont ainsi opérés au défilé lorsque l'on veut travailler à échelle industrielle, par déroulement de rouleaux de bandes de mousse, feutre ou tissé, et défilement de celles-ci dans une succession de bains de traitement,
30 puis ré-enroulement en sortie de ligne d'activation.

De manière comparable, l'activation par dépôt métallique sous vide selon la technique de pulvérisation cathodique, se pratique au déroulé, par défilement devant des magnétrons, de manière semi-continue, entre un rouleau d'entrée et un rouleau
35 de sortie.

Ce sont donc toujours des produits en couche fine (feuilles ou bandes) qui sont activés. Ces couches fines sont limitées à des épaisseurs de l'ordre du millimètre ou de quelques millimètres, selon la porosité du produit traité, la dimension de ses pores ou interstices, et le pouvoir de pénétration du procédé d'activation.

Des mousses de qualité dite « 100 ppI » (100 pores par inch linéaire), c'est à dire présentant environ 40 pores par centimètre linéaire en surface, ne peuvent être activées industriellement de manière satisfaisante qu'en épaisseurs inférieures à environ 5 millimètres par les dépôts chimiques et sous vide, en épaisseurs inférieures à environ 3 millimètres par dépôt de poudre de carbone ou graphite.

La présente invention s'attache tout spécialement à la mise en oeuvre d'un procédé nouveau d'activation conductrice, évolution innovante du procédé de dépôt chimique continu de polymère conducteur décrit dans la demande de brevet française n° 95.09547 du 4 août 1995, permettant de réaliser l'activation conductrice de haute performance de structures poreuses complexes traitées non plus limitativement en fines bandes, mais en épaisseurs pouvant atteindre plusieurs centimètres ou dizaines de centimètres.

Ce procédé apporte de manière évidente, comme on s'attachera à le démontrer, divers avantages par rapport aux techniques antérieures, et permet d'effectuer le traitement de « blocs » de produits.

Selon l'invention décrite dans la demande de brevet française n° 95.09547 du 4 août 1995, l'activation conductrice est opérée par dépôt chimique d'un polymère conducteur.

La couche de polymère conducteur est obtenue par polymérisation d'un monomère déposé (greffé) sur les fibres ou mailles du substrat à traiter. Cette polymérisation est effectuée par oxydation-dopage du monomère. Celui-ci peut notamment être du pyrrole, du furane, de l'aniline, du thiophène ou certains de leurs dérivés, et notamment les monomères fonctionnalisés.

Selon cette invention, les structures poreuses complexes en couche fine, préalablement à leur métallisation électrochimique, subissent un traitement d'activation conductrice organisé comme suit :

1. pré-traitement oxydant de la structure de base,
2. rinçage, éventuellement complété par un égouttage-séchage
3. dépôt, à la surface des fibres ou mailles de la structure, d'un monomère dont une forme polymérisée est conductrice de l'électricité,
4. égouttage, rinçage et séchage éventuels de la structure,
5. oxydation-dopage de polymérisation du monomère précédemment déposé,
6. rinçage, et éventuel égouttage,
7. séchage éventuel de la structure.

On se reportera avantageusement au document 95.09547 pour toutes explications et justifications du rôle de chacune des étapes ci-dessus.

Pour un fonctionnement en continu, de type industriel, le traitement des structures est effectué au défilé, la bande de mousse, feutre ou tissu d'un rouleau d'entrée se déroulant dans une succession de cuves contenant les solutions de traitements des

5 étapes 1, 3 et 5, entre et à la suite desquelles sont effectuées les opérations annexes 2, 4, 6 et 7. La bande, entraînée mécaniquement à travers cette chaîne de traitements, est ré-enroulée en sortie, et alors prête à subir le ou les dépôts électrolytiques de métallisation. C'est le produit à traiter qui est véhiculé d'un bain à l'autre.

La présente invention concerne une mise en oeuvre originale, et une amélioration significative du procédé d'activation conductrice par dépôt de polymère conducteur, décrit dans le document 95.09547.

10 La présente invention a été élaborée afin d'apporter une réponse satisfaisante et nouvelle aux problèmes pratiques de traitement posés par les activations conductrices au défilé de structures poreuses complexes, au besoin croissant de réalisation - pour des applications diverses - de ces produits en épaisseurs accrues, et enfin avec le souci d'une réduction renforcée des coûts de traitement industriel.

15 Selon la présente invention, l'activation conductrice est réalisée par dépôt chimique de polymère conducteur.

Ce procédé est choisi pour les principales raisons suivantes :

- haut potentiel de pénétration du traitement (par voie liquide) au sein de structures poreuses complexes en couches épaisses, sous réserve de mise en oeuvre de conditions opératoires adéquates;
- 20 • excellent potentiel de haut niveau de conductivité (et de continuité de la couche conductrice) du produit après traitement d'activation, sous réserve de mise en oeuvre de conditions opératoires adéquates;
- grand potentiel d'économie, de sécurité et de reproductibilité du procédé, sous réserve de mise en oeuvre de conditions opératoires adéquates;
- 25 • fort potentiel de stabilité du traitement d'activation, en stockage et lors de l'électrolyse ultérieure, sous réserve de mise en oeuvre de conditions opératoires adéquates.

30 La mise en oeuvre du procédé au défilé décrit dans le document 95.09547, permet d'obtenir des feuilles de structures poreuses complexes telles que mousses, feutres et tissés tridimensionnels présentant, après activation, des valeurs de résistances de quelques centaines, voire quelques dizaines d'Ohms-carré. Les produits ainsi activés en couches fines peuvent, par exemple, recevoir un dépôt électrolytique de nickel en bain de Watts ou en bain de type sulfamate sous des tensions inférieures et / ou avec des vitesses de dépôts supérieures, à celles qu'il est possible de réaliser, toutes choses égales par ailleurs, sur des produits activés par dépôt de carbone ou graphite, 35 ou par dépôt de nickel sous vide (réalisé selon le brevet français 84.01110 du 25 janvier 1984). Ceci résulte de leur haut niveau de conductivité, ainsi que de la continuité et de la stabilité du dépôt conducteur.

40 Cependant, comme tous les procédés d'activation conductrice pratiqués au défilé, le traitement aux polymères conducteurs peut rencontrer, pour un développement

- industriel à grande échelle, des problèmes d'ordre mécanique. Il s'agit de difficultés liées à l'entraînement et au défilement de structures souples, déformables, en bandes fines et larges, appelées à subir des tensions de traction susceptibles de les déformer, voire de conduire à leur rupture. Cela est particulièrement critique pour les
- 5 structures de type mousse, qui sont le plus souvent en polyuréthane, et présentent des caractéristiques mécaniques de grande fragilité.

Toutes les mises en oeuvre industrielles d'activation conductrice de mousses ou structures fibreuses ont à ce jour été opérées, pour des questions économiques, en continu ou semi-continu.

- 10 Cela concerne aussi bien les procédés chimiques de dépôt métallique ou de polymères, que le dépôt de poudres de carbone ou graphite sous forme de laque ou « peinture » (tous pratiqués en continus), et qu'enfin le dépôt physique sous vide opéré par pulvérisation cathodique (en semi-continu).

- 15 Les installations d'activation en continu, quel que soit le procédé choisi, se présentent sous la forme d'une succession appropriée de cuves de traitements et de dispositifs de rinçages et séchages, au travers desquels la bande de structure à traiter doit défiler, en étant entraînée par des rouleaux transporteurs moteurs et / ou non moteurs, immergés dans les solutions et / ou émergés.

- 20 Au cours du circuit plus ou moins complexe qu'elle doit ainsi suivre, la bande subit des tractions et tensions variables selon les emplacements successifs par lesquels elle transite. L'homme de l'art comprendra par exemple aisément que ces tensions ne soient pas les mêmes dans les zones où la structure est sèche et dans celles où elle est imprégnée de l'une ou l'autre des solutions de traitement, lorsqu'elle est entraînée au sein d'un bain ou lorsqu'elle défile à l'air, lorsqu'elle est verticale ou horizontale,
- 25 lorsqu'elle est à température ambiante ou à des températures plus élevées, ...

- De multiples précautions doivent être prises afin de tenter, dans la mesure du possible, d'homogénéiser ces tensions, mais des déformations ou ruptures de la bande sont fréquemment observées. On remarque notamment des étirements conduisant à des rétrécissements de la largeur de la bande traitée, et de la même
- 30 manière à des déformations, pour les mousses, des pores qui d'une forme pratiquement sphérique évoluent vers des formes oblongues. L'épaisseur de la bande se trouve donc elle aussi affectée par le traitement, en perdant de son homogénéité.

- Ces déformations dans la largeur et l'épaisseur de la bande de produit peuvent contraindre à des opérations correctives complémentaires de découpe et de
- 35 calandrage qui correspondent alors à des coûts et / ou pertes de produits.

- Un autre problème d'ordre mécanique, lié au fonctionnement au défilé, tient au guidage de la bande. Celle-ci a naturellement tendance à dévier par rapport à l'axe du défilement. On peut observer des phénomènes de vrillage de la bande, les déformations et les déplacements anormaux pouvant conduire à l'apparition de plis et
- 40 froissages divers, et ici encore à des ruptures, ou à une activation non homogène de

la bande.

Des aides au guidage de la bande sont notamment recherchées à travers des configurations non exactement cylindriques des rouleaux d'entraînement et une certaine mobilité des axes de ceux-ci. Ces ajustements constituent bien évidemment un facteur de complexité des installations fonctionnant au défilé, et corrélativement d'accroissement de coût. Ils apportent également un élément d'affaiblissement de l'homogénéité, de la reproductibilité, et de la fiabilité du traitement. Ils imposent un niveau de surveillance coûteux, qu'il soit humain ou automatisé.

Les problèmes évoqués ci-dessus s'amplifient évidemment tant avec l'augmentation de largeur des bandes traitées qu'avec celle de la vitesse de défilement, tous paramètres qu'une industrialisation rationnelle tend pourtant à accroître. Un passage du stade pilote au stade industriel, amène ainsi à passer de largeurs de 20 à 30 centimètres à des largeurs de un à deux mètres, de vitesses de défilement de quelques mètres / heure à quelques dizaines de mètres / heure.

La présente invention s'est attachée principalement à rendre économiquement viable à l'échelle industrielle, une mise en oeuvre du procédé d'activation conductrice par dépôt de polymères conducteurs, qui ne soit pas du type « au défilé » et permette d'échapper aux difficultés pratiques décrites ci-dessus.

Elle a également eu pour objectif de rendre possible et économiquement viable à l'échelle industrielle, une mise en oeuvre du procédé d'activation conductrice par dépôt de polymères conducteurs, qui permette d'effectuer le traitement des structures poreuses complexes non plus en fine couche, mais aussi, pour la première fois, en grandes épaisseurs, ce qui présente un caractère particulièrement intéressant pour les structures de type mousse.

Elle permet le traitement de rouleaux de mousse, feutre, ou tissé, sans qu'il soit besoin de les dérouler. Plus encore, elle autorise le traitement de blocs de mousse.

Selon l'invention, ce sont les solutions de traitement qui sont apportées au travers de la structure, et non plus celle-ci qui doit défiler successivement à travers chaque bain ou dispositif annexe (tel par exemple que douche de rinçage ou soufflerie de séchage).

Le traitement d'activation conductrice s'opère ainsi, selon la présente invention, par imprégnation complète du rouleau ou bloc de structure poreuse à traiter, par les différentes solutions, injectées au sein de la masse de structure poreuse, et mises en oeuvre pour réaliser :

- le pré-traitement oxydant,
- le dépôt, ou greffage, de monomère,
- l'oxydation-dopage de polymérisation du monomère.

Les étapes intermédiaires d'égouttages, rinçages, séchages sont également réalisées à travers l'ensemble du rouleau (sans déroulage) ou du bloc.

Le traitement de volumes importants des structures complexes à haute porosité,

sans défilement sous la forme de bandes, feuilles ou rubans fins, a imposé, dans le cadre de la présente invention, diverses adaptations du procédé décrit dans le document 95.09547.

5 Ainsi, la première étape de pré-traitement oxydant de la structure de base, qui était
avantageusement réalisée, pour une mousse de polyuréthane sur laquelle déposer
du pyrrole, au moyen d'une solution aqueuse de KMnO_4 de concentration 20g/litre, à
des températures de l'ordre de 70°C pour l'obtention de temps de passage courts
(environ 4 minutes), est réaménagée selon l'invention, afin de favoriser un traitement
10 homogène adapté à un passage de la solution à travers tout le volume du produit. Cet
objectif est préférentiellement atteint par un temps d'immersion du produit dans la
solution qui puisse être de l'ordre de 7 à 15 minutes (temps de remplissage et
d'égouttage de la structure inclus), et une température du bain abaissée aux environs
de 20 à 35°C, pour que l'attaque recherchée de la surface des fibres ou brins de la
structure soit comparable, sans dégradation de ladite structure.

15 Pour le dépôt de monomère (greffage), et dans le cas du pyrrole, il est possible de
retenir la formulation et les conditions de température et durée de traitement décrites
dans le document 95.09547. Mais il a été montré, dans la cadre de la présente
invention, qu'une formulation différente pouvait être adoptée, pour des raisons
d'économie de procédé.

20 Le document 95.09547 proposait d'éviter, pour un souci de sécurité, l'utilisation du
solvant traditionnel du pyrrole, le benzène, et d'utiliser une solution du type :

80 cc / litre de pyrrole
120 cc / litre d'isopropanol
800 cc / litre d'eau

25 Selon la présente invention, il est avantageux, afin de faire l'économie de
l'isopropanol, de réaliser une solution alcaline de dépôt de type pyrrole - eau -
potasse, présentant un pH supérieur à 10, et notamment de l'ordre de 13,5, et utilisée
préférentiellement à une température située entre 12 et 25°C.

30 Une telle solution, qui permet la dissolution du pyrrole, est agressive pour la plupart
des structures à traiter, et tout particulièrement pour les mousses de polyuréthane.
Son utilisation dans le cadre d'un processus d'activation au défilé pratiqué sur des
bandes de mousse, fragilise la structure, qui perd provisoirement sa « tenue »
mécanique et est alors particulièrement sujette à déformations et ruptures. Elle peut,
par contre, être mise en oeuvre lorsque les structures traitées demeurent en blocs ou
rouleaux non déroulés.

35 Selon l'invention, l'étape de dépôt de pyrrole, dans une telle solution, peut être
effectuée en des temps compris avantageusement entre 5 et 15 minutes. Appliquée à
des mousses de polyuréthane, on peut noter qu'au delà de 5 minutes d'immersion,
la durée de réaction importe peu sur le résultat final de l'activation.

40 L'étape d'oxydation-dopage de polymérisation du monomère peut être conduite
dans les conditions décrites par le document 95.09547, à titre d'exemple, pour la
polymérisation du pyrrole.

5 Pour ce qui est des étapes intermédiaires d'égouttages, rinçages et séchages, on a montré dans le cadre de la présente invention, qu'elles pouvaient être menées directement à travers les rouleaux (sans déroulement) ou les blocs de structures poreuses. Elles sont conduites afin de limiter les pertes et entraînements de solutions de traitement.

A titre d'exemple non limitatif de l'invention, on décrira ci-après la réalisation complète, selon un mode préférentiel de mise en oeuvre de l'invention, d'un traitement d'activation conductrice par dépôt de polymère conducteur, puis de métallisation électrochimique d'une structure poreuse complexe.

10 La structure que l'on souhaite activer est une mousse de polyuréthane de qualité dite « ppI 100 », désoperculée, dont la densité est de l'ordre de 30 kg/m^3 .

15 L'étape de pré-traitement oxydant est réalisée par immersion d'un bloc de mousse, de dimensions $100 \times 50 \times 50$ centimètres, durant 15 minutes dans une solution aqueuse de permanganate de potassium (KMnO_4), de concentration 20 g/litre , de pH sensiblement égal à 8. La température de la solution est située entre 25 et 35°C .

20 L'utilisation de cette solution de pré-traitement offre l'avantage de conduire à la formation, à la surface des mailles de la mousse, d'une couche de bioxyde de manganèse (MnO_2). Lorsque sera ultérieurement réalisée le greffage du monomère, le MnO_2 passera, au moins partiellement, à son contact, à un état inférieur d'oxydation, provoquant par là même l'oxydation, et donc la polymérisation, du monomère par sa face inférieure.

25 Une étape de rinçage est ensuite réalisée, après une premier égouttage, par immersion du bloc de mousse dans un bain mort d'eau de ville, puis par douchage du bloc, également à l'eau de ville.

La mousse est à nouveau égouttée quelques instants, et préférentiellement séchée sous air chaud.

30 L'étape de greffage de monomère est effectuée par immersion du bloc de mousse dans une solution de pyrrole ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$) dans un mélange potasse-eau.

La composition utilisée dans l'exemple est la suivante :

50 cc / litre de pyrrole
28 g / litre de potasse
950 cc / litre d'eau

35 Cette solution alcaline, de concentration $0,5\text{N}$ en potasse, présente un pH d'environ 13,5.

La température retenue pour la solution est préférentiellement située, pour la réalisation selon l'exemple, entre 15 et 20°C .

La durée d'immersion de la mousse est de 5 à 10 minutes.

40 La quantité de pyrrole déposée au terme de cette étape est de quelques

kilogrammes par mètre-cube et, dans le présent exemple, de 3 kg/m³.

- 5 Il est ensuite procédé à un égouttage de la mousse, très important à ce stade afin de limiter les pertes en solution et plus particulièrement en pyrrole, durant un temps de une à deux minutes environ. Cet égouttage peut être avantageusement favorisé par une agitation du bloc de mousse et / ou par le soufflage d'air à travers celui-ci.

L'étape de polymérisation du pyrrole en polypyrrole est effectuée par immersion du bloc de mousse dans une solution aqueuse oxydante-dopante de composition suivante :

- 10 - 50 g / litre de chlorure ferrique
- 50 cc / litre d'acide fluoroborique à 34%

La température de la solution est avantageusement d'environ 20°C, et la durée du traitement de polymérisation de 15 à 20 minutes.

- 15 Il est procédé ensuite à un rinçage du bloc de mousse par immersion en bain mort d'eau de ville, puis à un second rinçage en bain mort d'eau permutée, avant un séchage qui peut être pratiqué par soufflage d'air chaud.

- 20 Après activation conductrice, la mesure de résistance de la mousse donne des valeurs comprises entre 10 et 50 Ω -carré, aussi bien en surface du bloc que sur toute section pratiquée en son sein.

Il est alors possible de procéder à la découpe du bloc de mousse pour l'obtention des formes désirées, qui peuvent être de tous types; et notamment feuilles, bandes ou rubans par pelage du bloc, formes prismatiques ou cylindriques diverses, manchons, ..., adaptés à l'utilisation visée.

- 25 On notera que la possibilité offerte par l'invention de ne procéder à la mise en forme des structures traitées de type mousse qu'après leur activation conductrice et non avant comme cela a toujours été le cas jusque là, offre divers avantages d'importance.

- 30 Lors des diverses étapes de l'activation, la structure traitée subit des contraintes que l'on a déjà évoquées, et notamment lors du dépôt de monomère, une perte significative de sa tenue mécanique.

- 35 Lorsque l'on opère l'activation, selon l'invention, sur des rouleaux non déroulés, donc compacts, ou plus encore sur des blocs de structures poreuses, l'effet de cette perte de tenue est largement atténué par l'immobilité du produit qui demeure sous une forme dense et massive au lieu de devoir circuler en ruban de fine épaisseur.

- 40 Les structures traitées en rouleaux compacts ou en blocs peuvent cependant subir des déformations limitées de leur volume. Ces déformations sont généralement les plus marquées avec les mousses de polyuréthane. Le traitement sous forme de blocs apporte de ce point de vue une réponse particulièrement intéressante au problème des déformations.

En effet, non seulement la tenue de la mousse reste supérieure en bloc à ce qu'elle peut être en feuille ou tranche fine, ce qui est aisément compréhensible pour une structure alvéolaire, mais les déformations que l'on peut continuer à observer perdent de leur importance au niveau du produit fini.

5 Si la mousse est découpée en bandes fines (à titre d'exemple de 1 à 3 mm environ pour l'application aux supports d'électrodes pour accumulateurs), et ce avant activation, les déformations et irrégularités induites de largeur et d'épaisseur se retrouvent de manière mesurable sur le produit activé puis sur le produit fini, c'est à dire après métallisation.

10 Lorsque l'activation conductrice est réalisée sur un bloc de mousse, et que celui-ci n'est découpé en rouleau de bande de 1 à 3 mm d'épaisseur qu'après que la structure ait été rendue conductrice, cette découpe postérieure à l'activation permettra aisément d'obtenir une bande d'épaisseur et de largeur parfaitement régulières. Ces effets de déformation peuvent ainsi être « effacés ».

15 Par ailleurs, et ceci que les structures soient traitées en rouleaux ou en blocs, l'invention permet de réaliser une amélioration significative et particulièrement recherchée pour diverses applications, d'homogénéité du produit fini, lorsque l'on veut faire suivre l'activation d'une métallisation électrolytique.

20 L'activation selon l'invention permet d'éviter ou de limiter les problèmes bien connus des galvanoplastes et liés au phénomène de « bourgeonnement » ou « effet de pointe » du dépôt métallique en surface de la structure à revêtir.

Il est en effet connu de l'homme de l'art que lors de l'électrolyse d'une surface non lisse et plane placée en cathode d'une cuve de galvanoplastie, le dépôt métallique s'effectue préférentiellement sur les zones de la surface traitée qui sont les plus proches de la ou des anodes. Dans le cas de structures très complexes, comme les mousses, cette caractéristique électrochimique conduit à un « bourgeonnement » du dépôt métallique sur les pointes des mailles qui saillent en surface. Ces pointes saillantes agissent comme ce que les spécialistes appellent des « mangeurs de courant ». Elles concentrent les dépôts au détriment des zones de la structure qui se trouvent être les plus éloignées des anodes, c'est à dire dans le cas où la structure est située entre deux anodes, au détriment des parties centrales de la structure. Il y a ainsi toujours un différentiel d'épaisseurs des dépôts métalliques réalisés entre les parties externes et les zones internes d'une structure complexe tridimensionnelle métallisée par galvanoplastie. Il importe par contre dans la majeure partie des cas
25 d'applications, que l'électrolyse soit effectuée dans des conditions qui minimisent ce phénomène, afin que le ratio d'épaisseurs de dépôt entre le cœur et les faces soit le plus proche possible de 1. Ce ratio, en matière de mousses métalliques ou métallisées est couramment appelé par les fabricants et utilisateurs le « D.T.R. »
30 (Differential Thickness Ratio).

40 Pour l'obtention de valeurs basses de ce ratio, il est donc intéressant et judicieux

que la structure puisse présenter, avant électrolyse, une moindre conductivité sur les pointes de mailles qui saillent en surface qu'en tout autre point. Ceci permet de limiter le phénomène et la formation des « mangeurs de courant ».

5 La présente invention, par le traitement opéré directement à travers des rouleaux de mousse, feutre ou tissé, ou à travers des blocs de mousse, apporte une réponse appropriée et économique à la résolution de ce problème.

10 Lorsque l'activation est pratiquée sur un rouleau, constitué par l'enroulement sur elle-même d'une bande (mousse, feutre ou tissé), les parties des fils, fibres ou mailles qui saillent en surfaces de la bande, sont plaquées contre les parties correspondantes des fils, fibres ou mailles qui saillent en surfaces des tronçons de bandes adjacentes. Ce sont ces points qui, activés, pourraient constituer l'essentiels des mangeurs de courant, en phase d'électrolyse. Or, le fait que ces points soient plaqués entre eux, les protègent au moins en partie du dépôt de monomère et de l'oxydation-dopage de celui-ci en polymère conducteur. Cette situation avantageuse apparaît à l'évidence 15 lorsque, après activation, l'on déroule la bande constituant le rouleau traité. On observe alors une légère adhérence entre les spires de la bande, adhérence qui se rompt sans dégradation de la bande, mais qui témoigne que le dépôt conducteur reliait entre elles les zones de contact des brins ou mailles plaquées contre celles des spires superposées. La rupture de ce contact met le plus souvent à nu, c'est à dire 20 sans activation ou avec une conductivité réduite, ce qui va constituer les pointes saillantes en surface de la bande.

Dans le cas où l'activation est opérée à travers un bloc de mousse, le résultat en matière d'élimination des pointes mangeurs de courant est encore plus manifeste.

25 En effet, ce n'est qu'après activation du bloc à travers tout son volume, que celui-ci est « pelé » pour obtention d'une bande (ou taillé en toute autre forme) de l'épaisseur choisie. La découpe de l'opération de pelage va mettre à nu des tranches de mailles, qui affleureront à la surface de la structure découpée et présenteront une face de polyuréthane (ou autre matériau constitutif du substrat d'origine), en tout état de cause non revêtue de polymère conducteur.

30 Des tests de métallisation électrolytique comparatifs ont été conduits dans des conditions d'électrolyse identiques, sur des feuilles de mousses activées au polypyrrole, les unes activées directement sous forme de feuilles de l'épaisseur voulue pour l'électrolyse, les autres activées en blocs et découpées en feuilles après l'activation.

35 Ces essais ont été réalisés :

- sur deux types de mousses de polyuréthane de types ppI 100 et ppI 80 (respectivement 40 et 30 pores par centimètre linéaire),
- sur des feuilles de deux épaisseurs différentes, à savoir 1,7 mm et 5,0 mm,
- et enfin par électrolyse de cuivre d'une part, et de nickel d'autre part.

Dans tous les cas, il est apparu que l'effet de bourgeonnement, très marqué au niveau des pointes de mailles saillantes en surface des feuilles activées en cette forme, était fortement réduit, voire éliminé, sur les feuilles découpées après activation de blocs de mousse.

- 5 La non accumulation locale en surface de dépôts métalliques sur ces pointes (bourgeonnement), permet au dépôt galvanique de s'effectuer à travers la structure dans de meilleures conditions d'homogénéité, et de tendre par conséquent vers un ratio d'épaisseurs du dépôt métallique entre coeur et surface qui se rapproche de 1.

- 10 On a pu constater au terme des essais d'électrolyse, que pour des dépôts de cuivre ou nickel de quelques centaines de grammes par mètre-carré de surface apparente de la feuille de mousse, les tranches de mailles non activées étaient cependant progressivement revêtues de métal, le dépôt gagnant sur ces surfaces par effet de proximité. Les mailles peuvent donc être intégralement revêtues en métal.

- 15 Les structures poreuses complexes selon l'invention peuvent être, de manière non limitative de l'invention, métallisées par dépôts de cuivre, nickel, fer, chrome, zinc, aluminium, plomb, étain, or, platine ou tout autre métal de la mine du platine, ou par dépôts d'alliages, mélanges ou superpositions de deux quelconques au moins de ces métaux.

- 20 Les structures poreuses complexes métallisées selon l'invention, peuvent faire l'objet ou non, après métallisation(s), d'un traitement thermique de brûlage des matières organiques d'origine et ajoutées durant l'activation, et d'un traitement thermique du (des) dépôt(s) métallique(s) sous atmosphère contrôlée.

- 25 Les structures activées selon l'invention peuvent être utilisées en tant que telles, sans subir de métallisation ultérieure. Ces structures rendues conductrices par le dépôt de polymère conducteur peuvent notamment trouver des applications diverses dans les domaines de la protection électromagnétique, de la protection antistatique, de l'échange thermique, ou de la détection et du piégeage de molécules organiques ou biologiques, etc.

- 30 Ces utilisations sont favorisées par la possibilité selon l'invention de préparer ces structures dans des formes variées. Elles le sont également selon l'invention par la qualité du dépôt conducteur réalisé, et notamment par sa stabilité, en milieu sec ou humide, neutre ou acide.

- 35 Naturellement, et comme il résulte d'ailleurs largement de ce qui précède, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation particuliers qui ont été décrits à titre d'exemples.

L'invention ne se limite pas aux exemples qui ont été donnés, mais en embrasse toutes les variantes.

REVENDICATIONS

1. Procédé de dépôt chimique de polymère conducteur sur des structures poreuses complexes de type mousse réticulée, feutre ou tissé, permettant de conférer aux dites structures une conductivité électrique, caractérisé en ce qu'il est effectué au sein desdites structures, dans toute l'épaisseur de celles-ci, en surface de chacune de leurs fibres ou mailles, sans colmater leur porosité, leur conférant une conductivité électrique continue sur l'ensemble de leur surface développée, qu'il permet de traiter des structures pouvant se présenter en épaisseurs et formes variées, notamment sous forme de blocs ou rouleaux - sans opération de déroulement -, imprégnées à travers leur volume par les diverses solutions de traitement, et en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
 - a) pré-traitement oxydant de la structure de base,
 - b) rinçage, éventuellement complété par égouttage et séchage,
 - c) dépôt d'un monomère,
 - d) égouttage,
 - e) polymérisation du monomère, par oxydation-dopage, en un polymère électrique-ment conducteur,
 - f) rinçage, et égouttage,
 - g) séchage éventuel,
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape de pré-traitement oxydant est effectuée au moyen d'une solution de permanganate de potassium de température comprise entre 20 et 35°C.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le monomère déposé est du pyrrole, du furane, de l'aniline, du thiophène ou certains de leurs dérivés, et notamment les monomères fonctionnalisés.
4. Procédé selon les revendications 1 et 3, caractérisé en ce que le monomère déposé est le pyrrole, et le polymère conducteur correspondant formé par oxydation du pyrrole, le polypyrrole.
5. Procédé selon les revendications 1 et 4, caractérisé en ce que le pyrrole est mis en solution dans de l'eau additionnée de potasse, de pH supérieur à 10.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans le cas de traitement de bloc de mousse réticulée, celui-ci est découpé après traitement dans les formes désirées, et notamment en feuilles ou bandes.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il confère aux structures traitées une conductivité électrique continue, propre à permettre leur métallisation, par voie électrolytique, sur l'ensemble de leur surface développée.

- 5 8. Procédé selon les revendications 1 et 7, caractérisé en ce que le décollement des spires de la bande constituant le rouleau, met à jour, en surfaces de bande, des portions de fils, fibres ou mailles non revêtues de polymère conducteur et / ou plus faiblement revêtues que ne le sont les portions de surfaces des fils, fibres ou mailles n'affleurant pas les surfaces de la bande, ce qui permet de limiter les effets de pointes lors de la métallisation électrolytique ultérieure, et d'obtenir ainsi une meilleure répartition du dépôt métallique au sein de la structure, des faces jusqu'au coeur de celle-ci.
- 10 9. Procédé selon les revendications 1 et 7, caractérisé en ce que la découpe des blocs traités de mousse en bande, met à jour, en surfaces de bande, des sections de mailles non revêtues de polymère conducteur, ce qui permet de limiter les effets de pointes lors de la métallisation électrolytique ultérieure, et d'obtenir ainsi une meilleure répartition du dépôt métallique au sein de la structure, des faces jusqu'au coeur de celle-ci.
- 15 10. Structures poreuses complexes de type mousse réticulée, feutre ou tissé, rendues électriquement conductrices par dépôt chimique continu de polymère conducteur à travers toute leur épaisseur, en surface de chacune de leurs fibres ou mailles, sur l'ensemble de leur surface développée, sans que soit colmatée leur porosité, caractérisées en ce qu'elles sont traitées par rouleaux sans déroulement, ou en
- 20 blocs de formes et d'épaisseurs variables, les diverses solutions de traitement étant appelées à traverser lesdites structures, le traitement comprenant les étapes successives suivantes :
- 25 • pré-traitement oxydant de la structure de base,
 • rinçage, éventuellement complété par égouttage et séchage,
 • dépôt d'un monomère,
 • égouttage,
 • polymérisation du monomère, par oxydation-dopage, en un polymère électriquement conducteur,
- 30 • rinçage, et égouttage,
 • séchage éventuel.
11. Structures poreuses complexes de type mousse réticulée, feutre ou tissé, selon la revendication 10, caractérisées en ce que le polymère conducteur déposé est du polypyrrole.
- 35 12. Structures poreuses complexes de type mousse réticulée, feutre ou tissé, selon la revendication 10, caractérisées en ce que, rendues électriquement conductrices en la forme de rouleaux, elles présentent, en surfaces de bandes après déroulement, des portions de surfaces saillantes de fils, fibres ou mailles, non revêtues de polymère conducteur et / ou plus faiblement revêtues que ne le sont les portions de surfaces des fils, fibres ou mailles n'affleurant pas les surfaces des bandes.

- 5 13. Structures poreuses complexes de type mousse réticulée, selon la revendication 10, caractérisées en ce que, après activation conductrice sous forme de blocs par dépôt de polymère conducteur, elles sont découpées dans les formes voulues pour l'application retenue, notamment en feuilles ou bandes, et présentent, en surfaces des volumes découpés, des sections tranchées saillantes de mailles, non revêtues de polymère conducteur.
- 10 14. Structures poreuses complexes de type mousse réticulée, feutre ou tissé, selon la revendication 10, caractérisées en ce qu'elles sont métallisées par dépôts de cuivre, nickel, fer, chrome, zinc, aluminium, plomb, étain, or, platine ou tout autre métal de la mine du platine, ou par dépôts d'alliages, mélanges ou superpositions de deux quelconques au moins de ces métaux.
- 15 15. Structures poreuses complexes de type mousse réticulée, feutre ou tissé, selon la revendication 10, caractérisées en ce qu'elles sont utilisées pour la réalisation de supports d'électrodes de générateurs électrochimiques, supports de catalyseurs, électrodes pour électrolyse d'effluents liquides, détecteurs et pièges de molécules organiques ou biologiques, échangeurs thermiques, media filtrants, isolants phoniques, protections électromagnétiques, nucléaires et antistatiques.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 555921
FR 9803375

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D, A	EP 0 761 710 A (S C P S SOCIETE DE CONSEIL ET) 12 mars 1997 * le document en entier *	1-15
A	US 5 523 119 A (WETTERMARK URSZULA G ET AL) 4 juin 1996 * le document en entier *	1-15
A	US 5 591 482 A (HE FEI-FENG ET AL) 7 janvier 1997 * le document en entier *	1-15
		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;">DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;">H01B C25D C08J</div>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
3 novembre 1998		Shade, M
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul</p> <p>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie</p> <p>A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général</p> <p>O : divulgation non-écrite</p> <p>P : document intercalaire</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention</p> <p>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.</p> <p>D : cité dans la demande</p> <p>L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p> </div> </div>		